

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-273559

(43)公開日 平成10年(1998)10月13日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 8 L	9/00	C 0 8 L	9/00
B 6 0 C	1/00	B 6 0 C	1/00 A
	11/00		11/00 D
C 0 8 K	3/36	C 0 8 K	3/36
	5/54		5/54
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平10-15735	(71)出願人	000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋 5 丁目36番11号
(22)出願日	平成10年(1998) 1 月28日	(72)発明者	石川 和憲 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株 式会社平塚製造所内
(31)優先権主張番号	特願平9-15477	(72)発明者	八柳 史 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株 式会社平塚製造所内
(32)優先日	平 9 (1997) 1 月29日	(74)代理人	弁理士 石田 敬 (外 2 名)
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 加工性を改良したタイヤトレッド用ゴム組成物

(57)【要約】

【課題】 シリカ配合加硫性ゴム組成物の特性（低発熱性や耐摩耗性など）を実質的に損うことなく、未加硫ゴム組成物の加工性を改良する。

【解決手段】 ジエン系ゴム100重量部、シリカ5～80重量部、ゴムと加硫可能なシランカップリング剤、及び特定の構造のアルコキシシラン化合物を60重量%以上含むアルコキシシラン並びに必要な応じゴムと加硫可能なシランカップリング剤を縮合して得られるポリシロキサン0.5～20重量部を含んでなるタイヤトレッド用ゴム組成物。

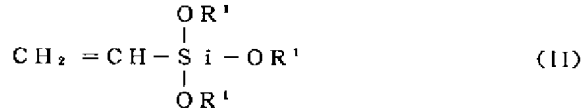
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジエン系ゴム100重量部、シリカ5～80重量部及び下記式(I)～(V)：

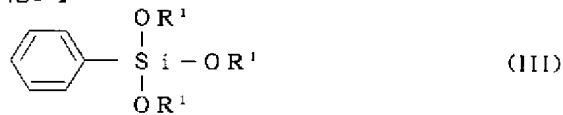
## 【化1】



## 【化2】



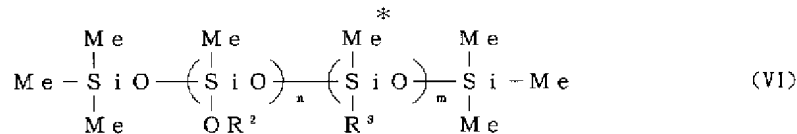
## 【化3】



## 【化4】



20



(式中、 $\text{R}^3$  は水素基又はアルキル基  
 $n=1\sim100$   
 $m=0$ 又は $1\sim10$ )

## 【化7】



(式中、 $r=1\sim8$ )

(式中、 $\text{R}^2$  はメチル基又はエチル基を示し、 $\text{R}^3$  は水素又は炭素数1～20のアルキル基を示し、 $n$ は1～100の整数であり、 $m$ は0又は1～10の整数であり、 $r$ は1～8の整数である)

【請求項3】 ゴムと加硫可能なシランカップリング剤をシリカ配合量の0.5～20重量%配合して成る請求項1又は2に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項4】 ポリシロキサン配合量がシリカ配合量の2～20重量%である請求項1～3のいずれか1項に記載のゴム組成物。

【請求項5】 ジエチレングリコールをシリカ配合量の1～10重量%更に配合してなる請求項1～4のいずれか1項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

※50

## \*【化5】



(式中、 $\text{R}^1$  はメチル又はエチル基を示し、 $\text{Me}$ はメチル基を、 $\text{Ph}$ はフェニル基を示す)で表わされる少なくとも一種の化合物を60重量%以上含むアルコキシシランを縮合して得られるポリシロキサンを含んでなるタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項2】 ポリシロキサンが、前記式(I)～(V)並びに下記式(VI)及び(VII)から選ばれたアルコキシシラン60重量%以上と硫黄含有シランカップリング剤40重量%以下を共加水分解、縮合して得られたポリシロキサンである、請求項1に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

## 【化6】

※【請求項6】 ポリシロキサンをゴムとシリカを混合時に添加し、加硫系を除いて120℃～200℃で同時混合して得られる請求項1～5のいずれか1項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はタイヤトレッド用ゴム組成物に関し、更に詳しくは未加硫時の加工性を改良した、加硫可能なシリカ配合タイヤトレッド用ゴム組成物に関する。本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、例えばキャップトレッド、サイドトレッド及びアンダートレッド用として有用である。なお、ここで「シリカ」とは含水ケイ酸又は無水ケイ酸のことであり、ゴム用として用いられる窒素比表面積が50～300m<sup>2</sup>/gのものをいい、また、「加硫」とは、硫黄や過酸化物などによる架橋を含むものとする。

## 【0002】

【従来の技術】各種ゴムにシリカを配合したゴム組成物は知られており、例えば低発熱性で耐摩耗性に優れたタイヤトレッド用ゴム組成物として使用されている。

しかしながら、シリカを配合したタイヤトレッドは低転動抵抗で湿潤路のグリップ性は良いが未加硫配合物の粘度上昇、加硫遅延、混合ままとりの低下などが起り、生産性が悪化するという問題があった。特に、単純にシリカ及びカーボンを同時に混合した場合、カーボンとゴムは十分な接触及び反応が起こり十分な混合を促進するがシリカとは充分ではなく、シリカの分散不良を引き起こし充分なシリカの特徴が生かされなかった。かかる問題を解決すべく、従来から種々の提案があるが、いずれも実用上満足のいくものとは言えないのが実情である。

【0003】例えば、ジエチレングリコールや脂肪酸を添加したり（例えばゴム工業便覧〈第四版〉、517～518頁、平成6年発行参照）、カルボン酸金属塩を添加したり（例えばTire Technology International 1995、107～108頁参照）、シリカを予じめシリコンオイルで処理したり（例えば特開平6-248116号公報参照）することなどが提案されているが、いずれも実用上充分な方法とは言えない。更に、混合時の焼け発生やままとりの低下に対しては、混合回数を増加するなどの方法をとる以外に方法が無く、また、カーボンとシリカを混合する場合にも、別々に混合するか、もしくは混合時間や混合回数を長くしているのが実状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は前述の従来技術の問題点を排除して、シリカ配合加硫性ゴム組成物の特性、例えば低発熱性や耐摩耗性などの特性を実質的に損なうことなく、未加硫ゴム組成物の加工性を改良したシリカ配合加硫性タイヤトレッド用ゴム組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、ジエン系ゴム100重量部、シリカ5～80重量部及び下記式（I）～（V）：

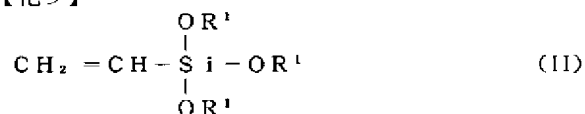
【0006】

【化8】



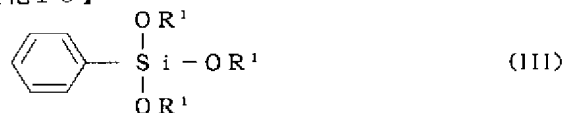
【0007】

【化9】



【0008】

【化10】



【0009】

【化11】



【0010】

【化12】



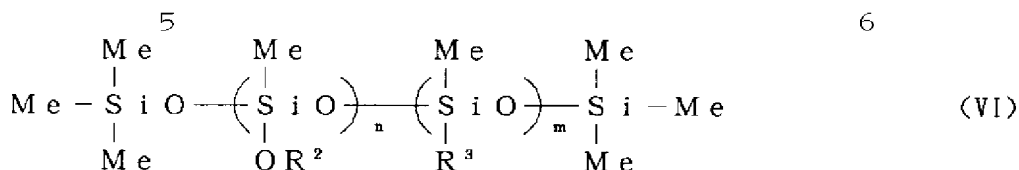
【0011】（式中、 $\text{R}^1$  はメチル又はエチル基を示し、Meはメチル基を、Phはフェニル基を示す）で表わされる少なくとも一種の化合物を60重量%以上含むアルコキシシランを縮合して得られるポリシロキサンを含んでなるタイヤトレッド用ゴム組成物が提供される。

【0012】本発明の好ましい態様によればポリシロキサンに、シリカ表面のシラノールと結合するアルコキシシラン基だけでなく、ゴムと化学結合する官能基をあらかじめ結合させることにより、ゴムとシリカをより効果的に結合させることができる。

【0013】即ち、本発明の好ましい態様に従えば、ポリシロキサンが、前記式（I）～（V）並びに下記式（VI）及び（VII）から選ばれたアルコキシシラン60重量%以上と硫黄含有シランカップリング剤40重量%以下を共加水分解、縮合して得られたポリシロキサンであるタイヤトレッド用ゴム組成物が提供される。

【0014】

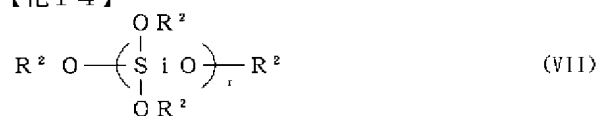
【化13】



(式中、 $\text{R}^3$  は水素基又はアルキル基)  
 $n = 1 \sim 100$   
 $m = 0$  又は  $1 \sim 10$

【0015】

【化14】

(式中、 $r = 1 \sim 8$ )

【0016】(式中、 $\text{R}^2$  はメチル基又はエチル基を示し、 $\text{R}^3$  は水素又は炭素数1～20のアルキル基を示し、 $n$ は1～100の整数であり、 $m$ は0又は1～10の整数であり、 $r$ は1～8の整数である)

【0017】また、本発明の好ましい態様に従えば、特に硫黄含有シランカップリング剤を共加水分解していないポリシロキサンにおいては、ゴムと加硫可能なシランカップリング剤をシリカ配合量の0.5～20重量%配合に成るタイヤトレッド用ゴム組成物が提供される。

【0018】更に、本発明の好ましい態様に従えば、前記ポリシロキサンをシリカ配合量の2～20重量%配合して成るタイヤトレッド用ゴム組成物が提供される。

【0019】更に、本発明の好ましい態様に従えば、前記ゴム組成物にジエチレングリコールをシリカ配合量の1～10重量%含むタイヤトレッド用ゴム組成物が提供される。

【0020】更に、本発明の好ましい態様に従えば、前記ゴム組成物を、加硫系を除いて120℃～200℃にて同時工程で混合したタイヤトレッド用ゴム組成物が提供される。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成及び作用効果について詳しく説明する。前述の如く、シリカを配合したタイヤトレッドの加硫物性は良好であるが、未加硫時の加工性に劣るという欠点があった。本発明者らの知見によれば、これはシリカ表面に存在するシラノール基(≡Si-OH)に起因し、シラノール基の凝集力によりゴム組成物中で構造体が生成して粘度が上昇したり、シラノール基の極性により加硫促進剤などが吸着されて加硫が遅延したり、非極性ゴムとの相溶性が十分でないために混合のまとまりが低下したりする現象のために未加硫組成物の加工性が低下する。更に、シリカ配合ゴム\*

組成物には、ゴムへの補強のために、シランカップリング剤が併用されることが多いが、シリカ粒子の内腔にもシラノール基が存在し、これがシランカップリング剤と反応してシランカップリング剤を損失させ、補強効果が低下するため多量のシランカップリング剤を配合しなければならないという問題があった。従来技術におけるように、これにジエチレングリコールなどの極性物質を更に配合すると、加硫促進剤などの極性配合剤が吸着される現象はある程度防止できるが、完全には防止できず、シランカップリング剤などのシリカ粒子と化学結合する物質が内腔に結合するのを防止することもできなかった。

【0022】本発明に従ってゴム組成物中に配合される前記式(I)～(V)のアルコキシシランが縮合したポリシロキサンは、前述のごとくシラノール基と反応するアルコキシシリル基を有し、シラノール表面を覆って疎水性にする役割を果たす。従って、本発明において使用されるポリシロキサンにおいて、アルコキシシリル基および疎水基が必須であり、しかも、シロキサン単位としては2以上のものが50重量%以上含まれることが好ましく、さらには平均重合度が5～40とするのが好ましい。疎水基としては前記式(I)～(V)に示したメチル、ビニル、フェニルが原料的に入手可能であり、これらのアルコキシシランを60重量%以上含有することが必要である。

【0023】かかるポリシロキサンの合成法は公知であり(伊藤邦雄編、シリコーンハンドブック、日刊工業新聞、P.163、1990年、Walter Noll, Chemistry and Technology of Silicones Academic Press, P.197、1968、特開平6-20031号公報参照)、例えば前記式(I)～(V)のアルコキシシランを酸、または塩基を触媒として加水分解、縮合することにより容易に合成される。1分子中に3つのアルコキシを有する前記(I)～(III)は、分子量を上げすぎると縮合中にゲル化する。また、ジアルコキシシランだけでは分子末端にのみアルコキシシリル基がくるのでシリカとの反応の点で不利である。従って、トリアルコキシシランが10重量%以上含有することが好ましい。共重合させるその他のアルコキシシラン、下記の表Iに掲げたようなものを40重量%以下の範囲で使用しても良い。

【0024】

\* \* 【表1】  
表 I

化 学 名	構 造 式
N-(2-アミノエチル) 3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$
N-(2-アミノエチル) 3-アミノプロピルトリメトキシシラン	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
3-アミノプロピルトリエトキシシラン	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	$\text{CH}_2=\text{CCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$
3-アミノプロピルトリメトキシシラン	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
イソブチルトリメトキシシラン	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

【0025】更に、シリカとゴムをより効果的に結合させるためには、表IIに示したシランカップリング剤を40重量%以下、特に20重量%以下の範囲で共重合させるのが好ましい。以上のように合成したアルコキシシリル基含有ポリシロキサンはシリカ配合量の2～20重量%、好ましくは2～8重量%である。配合量が少なすぎると、所望の効果が得られず、多すぎるとシリカと結合しない該物質が加硫物からしみだす場合があり好ましくない。

【0026】本発明において使用するジエン系ゴムとしては、従来から各種ゴム組成物に一般的に配合されている任意のジエン系ゴム、例えば天然ゴム(NR)、ポリイソプレンゴム(IR)、各種スチレン-ブタジエン共

※重合体ゴム(SBR)、各種ポリブタジエンゴム(BR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(NBR)、ブチルゴム(IIR)などをあけることができる。これらのジエン系ゴムは単独又は任意のブレンドとして使用することができる。なお、これらのジエン系ゴムは、少量成分としてエチレン-プロピレン共重合体ゴム(EPR, EPDM)などとブレンドして使用することもできる。

【0027】本発明の好ましい態様において使用されるシランカップリング剤としては代表的には下記表IIに示すものをあげることができる。

【0028】

【表2】

表 II

化 合 物 名	構 造 式
3-トリメトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイル-テトラスルフィド	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{S}_4\text{CN} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \text{  } \\ \text{S} \end{array} \diagdown \text{CH}_3$
トリメトキシシリルプロピル-メルカプトベンゾチアゾールテトラスルフィド	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{S}_4 - \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$
トリエトキシシリルプロピル-メタクリレート-モノスルフィド	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{S} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_3$
ジメトキシメチルシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイル-テトラスルフィド	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_4\text{CN} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \text{  } \\ \text{S} \end{array} \diagdown \text{CH}_3$
ビスー〔3-(トリエトキシシリル)-プロピル〕テトラスルフィド	$\text{S}_4 \left[ \text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \right]_2$
ビスー〔3-(トリエトキシシリル)-プロピル〕ジスルフィド	$\text{S}_2 \left[ \text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \right]_2$
3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

【0029】本発明にかかる加硫可能なシランカップリング剤は、シリカ配合量の0.5～20重量%、好ましくは2～8重量%である。配合量が少なすぎると、所望の効果が得られず、多すぎると混合や押し出しの工程で焼け(スコーチ)が生じやすくなり好ましくない。

【0030】上記ポリシロキサンは、ゴムとシリカを混合する工程で投入することが、その役割から考慮して好ましい。より好ましくは、上記ポリシロキサンはシランカップリング剤を投入すると同時、またはシランカップリング剤を投入する前に投入する。混練温度としては120℃～200℃、特に140℃～180℃であることが好ましい、120℃よりも低い温度ではシリカのシラノールと上記ポリシロキサンの反応が遅く、加工性を改良することができない。また、200℃以上では、焼けを生ずるので好ましくない。

【0031】

【実施例】以下、実施例、標準例及び比較例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

【0032】以下の標準例、実施例及び比較例の各例の配合に用いた他の配合成分は以下の市販品を用いた。

天然ゴム：RSS#1

\* SBR(NS116)：ニポールNS116(日本ゼオン)

SBR(NP9528)：ニポール9528(日本ゼオン)

SBR(NP1730)：ニポール1730(日本ゼオン)

BR(NP1220)：ニポールBR1220L(日本ゼオン)

シリカ：ニプシルAQ(日本シリカ)

シランカップリング剤：Si69(デクサ)(化学名：ビスー〔3-(トリエトキシシリル)-プロピル〕テトラスルフィド)

カーボンブラック1：シーストKH(東海カーボン)

カーボンブラック2：シースト9M(東海カーボン)

【0033】粉末硫黄：5%油処理の粉末硫黄

老化防止剤6C：N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン

アロマオイル：芳香族プロセスオイル

加硫促進剤CZ：N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

加硫促進剤DPG：ジフェニルグアニジン

\* 50 酸化亜鉛：亜鉛華3号

ステアリン酸：工業用ステアリン酸

【0034】ポリシロキサン1～5の合成

下記表III に示した所定量のアルコキシシラン、水および濃塩酸水溶液を三口フラスコに仕込み、室温で1時間、さらにオクチル酸スズ0.15gを加え、70℃で\*

表 III

	ポリシロキサン				
	1	2	3	4	5
メチルトリエトキシシラン	1モル	—	—	0.5モル	—
ビニルトリエトキシシラン	—	1モル	—	—	—
ジメチルジエトキシシラン	—	—	1モル	0.5モル	—
フェニルトリエトキシシラン	—	—	—	—	1モル
水	1モル	1モル	0.7モル	1モル	1モル
濃塩酸	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g
オクチル酸スズ	0.15g	0.15g	0.15g	0.15g	0.15g
平均重合度	10	11	5	7	15

【0036】ポリシロキサン6～10の合成

ポリシロキサン6～10は、表IVに示した含硫黄化合物を先ず水及び濃塩酸水溶液で加水分解し、次に表IVに示したアルコキシシランを添加し、スズ触媒を用いて縮合※

表 IV

	ポリシロキサン				
	6	7	8	9	10
メチルトリメトキシシラン	1モル	—	—	—	—
3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	0.2モル	0.2モル	0.05モル	0.1モル	—
テトラエトキシシラン	1モル	—	—	—	—
エトキシメチルポリシロキサン (VI)	—	—	100g	100g	100g
ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル) テトラスルフィド	—	—	—	—	0.1モル
水	1.2モル	1.2モル	0.05モル	0.1モル	0.1モル
塩酸 (35.5%)	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g
平均重合度	10	9	40 <sup>1)</sup>	40 <sup>1)</sup>	40 <sup>1)</sup>

1) エトキシメチルポリシロキサンの重合度

【0038】サンプルの調製

加硫促進剤と硫黄を除く成分を1.8リットルの密閉型ミキサーで3～5分間混練し、165±5℃に達したときに放出したマスターバッチに加硫促進剤と硫黄を8インチのオープンロール混練し、ゴム組成物を得た。2ステップ混合の場合、1ステップ目は1.8リットルの密閉型ミキサーで3～4分間混練し、150±5℃に達した時に放出したマスターバッチを2ステップ目に残りの★50

\* 3時間反応させた。50℃で、生成したメタノール又はエタノールを減圧留去した。平均重合度はGPCで求めた。結果は表III に示す。

【0035】

【表3】

※した。

【0037】

【表4】

★成分と共に1.8リットルの密閉型ミキサーで3～5分間混練し、165±5℃に達した時に放出した2ステップ目のマスターバッチに加硫促進剤と硫黄を8インチのオープンロール混練し、ゴム組成物を得た。得られたゴム組成物の未加硫物性を測定した。次に、この組成物を15×15×0.2cmの金型中で160℃で20分間プレス加硫して目的とする試験片を調製し、加硫物性を評価した。

【0039】各例において得られた組成物の未加硫物性及び加硫物性の試験方法は以下の通りである。

#### 未加硫物性

1) ミキサーでのまとまり：ミキサー放出時のマスターバッチのまとまりで評価した。（但し、2ステップの場合には2ステップ目マスターバッチの評価である。）

◎…一かたまりにまとまっており、ゴムに取りこまれていない粉がほとんどない状態。

○…一かたまりにまとまっているが、ゴムに取りこまれていない粉が散見される状態。

×…粉が付着している遊離したゴムの小片が見られる状態。

2) ムーニー粘度：JIS K 6300に基づき100℃にて測定した。

3) 加硫速度：JIS K 6300に基づき160℃にて95%加硫度に達する時間を測定した。

4) スコーチ時間：JIS K 6300に基づき125℃にて粘度が5ポイント上昇する時間を測定した。

#### 【0040】加硫物性

1) カーボン／シリカ分散状態：加硫ゴムを鋭利な刃物で切り、その表面について目視及び光学顕微鏡（×100, 400）で確認し、評価した。

\* ◎…カーボン及びシリカの不良分散塊（数100μm径）が殆どなく、均等に分散している状態。

○…カーボン及びシリカの不良分散塊が数個散見されるが、それ以外はある程度分散している状態。

△…カーボン及びシリカの不良分散塊が数十個見受けられるが、それ以外はある程度分散している状態。

×…切りだした表面から粉らしきものが見えるのが確認でき、カーボン及びシリカの不良分散塊が無数に見受けられる状態。

10 2) 300%変形応力、破断強度、破断伸び：JIS K 6251（ダンベル状3号形）に準拠して測定

3)  $\tan \delta$ ：東洋精機製作所製粘弾性装置レオログラフソリッドにて20Hz、初期伸長10%動歪み2%で測定（試料幅5mm、温度0℃及び60℃で測定）

4) 耐摩耗性：ランボーン型試験機で測定し、摩耗減量を指数表示

耐摩耗性（指数）＝〔（参照試験片での減量）／（各試験片での減量）〕×100

但し、参照試験片は表V～表VIIIにおいて標準例1及び3～6として算出した。

#### 【0041】

#### 【表5】

\*  
表 V

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
第1工程				
NR(RSS#1)	50	50	50	50
SBR(NS116)	50	50	50	50
シリカ	25	25	25	25
ジエチレングリコール	2.5	2.5	2.5	2.5
シランカップリング剤	1.2	1.2	1.2	1.2
ポリシロキサン1	1.3	—	—	—
ポリシロキサン2	—	1.3	—	—
ポリシロキサン3	—	—	1.3	—
ポリシロキサン4	—	—	—	1.3
ポリシロキサン5	—	—	—	—
カーボンブラック1	25	25	25	25
酸化亜鉛	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1
老化防止剤	1	1	1	1
最終工程				
粉末硫黄	2.1	2.1	2.1	2.1
加硫促進剤	1	1	1	1
未加硫物性				
ミキサーのまとまり	◎	◎	◎	◎
ムーニー粘度	86.2	88	87.1	86.1
スコーチ時間	19.5	18.2	19.1	19.4
加硫時間	13.2	13	13.4	14.1
加硫物性				
300%変形応力(MPa)	13.8	15	13.2	12
破断強度(MPa)	25.2	24.8	24.3	24
耐摩耗性	109	112	110	108

【表6】



表 V.(つづき)

	実施例 5	標準例 1	実施例 6	標準例 2
第1工程				
NR(RSS#1)	50	50	50	50
SBR(NS116)	50	50	50	50
シリカ	25	25	25	25
ジエチレングリコール	2.5	2.5	2.5	2.5
シランカップリング剤	1.2	2.5	—	—
ポリシロキサン1	—	—	—	—
ポリシロキサン2	—	—	2.5	—
ポリシロキサン3	—	—	—	—
ポリシロキサン4	—	—	—	—
ポリシロキサン5	1.3	—	—	—
カーボンブラック1	25	25	25	25
酸化亜鉛	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1
老化防止剤	1	1	1	1
最終工程				
粉末硫黄	2.1	2.1	2.1	2.1
加硫促進剤	1	1	1	1
未加硫物性				
ミキサーのまとまり	◎	×	◎	×
ムーニー粘度	87.2	91.1	92.1	135.5
スコーチ時間	18.3	17.7	18.9	11.9
加硫時間	12.9	16.1	11.8	19.1
加硫物性				
300 %変形応力(MPa)	13.9	11.2	11.1	6.9
破断強度(MPa)	25.1	22.7	21.9	18.2
耐摩耗性	120	100	102	55

【0042】

\* \* 【表7】  
表 VI

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	標準例 3	実施例 10	実施例 11
第1工程							
NR(RSS#1)	50	50	50	50	50	50	50
SBR(NS1730)	50	50	50	50	50	50	50
シリカ	50	50	50	50	50	50	50
ジエチレングリコール	2.5	2.5	2.5	2.5	—	2.5	2.5
シランカップリング剤	2.5	2.5	2.5	2.5	5	—	—
ポリシロキサン1	2.5	2.5	2.5	—	—	5.0	—
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1
第2工程							
ポリシロキサン1	—	—	—	2.5	—	—	—
最終工程							
粉末硫黄	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
加硫促進剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
混合温度							
第1工程	165	180	110	165	165	—	—
第2工程	—	—	—	165	—	—	—
未加硫物性							
ミキサーのまとまり	◎	◎	○	×	×	◎	×
ムーニー粘度	82.4	79.2	89.7	89.6	90	75.2	154
スコーチ時間	22.5	21.2	17.2	16.9	16.8	36.3	12.7
加硫時間	17.1	16.4	18.9	19.5	19.9	10.3	18.4
加硫物性							
300 %変形応力(MPa)	10.2	9.8	8.8	9.5	10.5	4.9	4.5
破断強度(MPa)	22	21.6	18.2	18.1	19.1	19.0	17.1
耐摩耗性	108	110	92	95	100	115	100

【0043】

\* \* 【表8】

表 VII

	標準例 4	標準例 5	実施例 12	実施例 13	実施例 14
NR (RSS#1)	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
BR (NF1220)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
シリカ	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0
ジエチレングリコール	0.5	1.5	0.5	1.5	0.5
シランカップリング剤	1.0	2.0	0.5	1.0	0.5
ポリシロキサン 1	—	—	0.5	1.0	—
ポリシロキサン 2	—	—	—	—	0.5
カーボンブラック 2	50.0	40.0	50.0	40.0	50.0
酸化亜鉛	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
老化防止剤6C	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
アロマオイル	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
粉末硫黄	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加硫促進剤CZ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
混合温度 (°C)	152	155	150	149	155
—未加硫物性— ミキサーでのまとまり	×	×	○	○	○
ムーニー粘度	83.1	82.2	81.0	79.0	79.5
加硫速度	6.8	8.3	6.2	7.5	6.5
スコーチ時間	24.6	27.9	26.9	28.9	26.6
—加硫物性— 300 %変形応力(MPa)	4.5	4.3	4.7	4.6	4.8
破断強度(MPa)	17.2	16.0	18.0	17.5	18.21
耐摩耗性 (指数)	100	95	106	105	108

【0044】

\* \* 【表9】

表 VIII

	標準例 6	実施例 15	実施例 16	実施例 17
SBR (NP9528)	100.0	100.0	100.0	100.0
SBR (NP1730)	40.0	40.0	40.0	40.0
シリカ	20.0	20.0	20.0	20.0
ジエチレングリコール	1.5	1.5	1.5	1.5
シランカップリング剤	2.0	1.0	0.5	1.0
ポリシロキサン 1	—	1.0	1.5	—
ポリシロキサン 2	—	—	—	1.1
カーボンブラック 2	70.0	70.0	70.0	70.0
酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	3.0
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0
老化防止剤6C	5.0	5.0	5.0	5.0
アロマオイル	10.0	10.0	10.0	10.0
粉末硫黄	2.0	2.0	2.0	2.0
加硫促進剤CZ	2.0	2.0	2.0	2.0
—未加硫物性— ミキサーでのまとまり	×	○	◎	○
ムーニー粘度	82.5	76.5	75.5	78.0
加硫速度	16.3	14.2	13.5	14.5
スコーチ時間	24.5	27.2	27.1	27.9
—加硫物性— 300 %変形応力(MPa)	9.9	10.5	10.2	10.3
破断強度(MPa)	21.8	22.3	22.9	22.4
耐摩耗性 (指数)	100	109	113	110

【0045】

\* \* 【表10】

表 IX

	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	比較例 2
第1工程						
NR(RSS#1)	50	50	50	50	50	50
SBR(NS116)	50	50	50	50	50	50
シリカ	50	50	50	50	50	50
ジエチレングリコール シランカップリング剤	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ポリシロキサン6	—	—	—	—	—	—
ポリシロキサン7	5.0	—	—	—	—	—
ポリシロキサン8	—	5.0	—	—	—	—
ポリシロキサン9	—	—	5.0	—	—	—
ポリシロキサン10	—	—	—	5.0	—	—
酸化亜鉛	—	—	—	—	5.0	—
ステアリン酸	3	3	3	3	3	3
老化防止剤	1	1	1	1	1	1
最終工程						
粉末硫黄	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
加硫促進剤	1	1	1	1	1	1
未加硫物性						
ミキサーのまともり	◎	◎	◎	◎	◎	×
ムーニー粘度	88.0	87.2	90.1	88.1	89.6	90.8
スコーチ時間	15.1	16.9	17.2	16.1	15.5	14.3
加硫時間	11.8	13.3	14.2	15.2	10.9	19.3
加硫物性						
300%変形応力(MPa)	12.1	11.8	12.0	13.8	14.4	11.9
破断強度(MPa)	25.8	24.8	24.1	24.3	25.7	23.9
耐摩耗性	113	113	111	109	120	100

【0046】

【発明の効果】以上の試験結果から明らかなように、本発明に従って特定の式(I)～(V)のアルコキシシランを統合して得られるポリシロキサンを配合することにより、未加硫ゴム組成物の加工性の改良とシランカップ\*

\*リング剤の減量が可能になった。さらにビニルシランを縮合した(II)はシランカップリング剤を使用しなくても、高い加硫物性が得られた(実施例6及び標準例2参照)。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

// (C O S L 9/00

83:04)